PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-058138

(43)Date of publication of application: 01.03.1994

(51)Int.Cl.

F01N 3/08 FO1N 3/10

3/24

(21)Application number : **04-208090**

(71)Applicant: TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing:

04.08.1992

(72)Inventor: GOTO MASAHITO

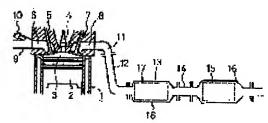
IGUCHI SATORU KATO KENJI KIHARA TETSUO

(54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION **ENGINE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent lowering of absorption capacity of an NOx absorbent.

CONSTITUTION: In an internal combustion engine wherein lean air-fuel mixture is burnt an NO absorbent to absorb NO when an air-fuel ratio of inflow exhaust gas is lean and discharge absorbed NOx when oxygen concentration in inflow exhaust gas is lowered is arranged in an engine exhaust gas passage. A sulfur capturing device 13 is arranged in the exhaust gas passage situated upper stream from the NOx absorbent 15 and sulfur discharged from the engine is captured by the sulfur capturing device 13.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-58138

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

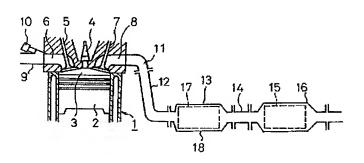
(51)Int.Cl. ⁵		識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
F 0 1 N	3/08		Α		
	3/10		Α		
	3/24		E		
			R		
					審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)
(21)出願番号		特願平4-208090)	(71)出願人	000003207
					トヨタ自動車株式会社
(22)出願日		平成 4年(1992)	8月4日		愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
				(72)発明者	後藤 雅人
					愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
					車株式会社内
				(72)発明者	井口哲
					愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
					車株式会社内
				(72)発明者	加藤 健治
					愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
					車株式会社内
				(74)代理人	弁理士 青木 朗 (外4名)
					最終頁に続く

(54) 【発明の名称 】 内燃機関の排気浄化装置

(57)【要約】

【目的】 NOx吸収剤の吸収能力が低下するのを阻止する。

【構成】 リーン混合気を燃焼せしめるようにした内燃機関において、流入排気ガスの空燃比がリーンのときには、NOxを吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収したNOxを放出するNOx吸収剤15を機関排気通路内に配置する。NOx吸収剤15上流の機関排気通路内にイオウ捕獲装置13を設けてこのイオウ捕獲装置13により機関から排出されるイオウを捕獲する。



11…排気マニホルド 13…イオウ補獲装置 15…NO_×吸収剤 17…イオウ吸収剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リーン混合気を燃焼せしめるようにした 内燃機関において、流入排気ガスの空燃比がリーンのと きにはNOxを吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低 下すると吸収したNOxを放出するNOx吸収剤を機関 排気通路内に配置し、該NOx吸収剤上流の機関排気通 路内にイオウ捕獲装置を設けた内燃機関の排気ガス浄化 装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は内燃機関の排気浄化装置 に関する。

[0002]

【従来の技術】リーン混合気を燃焼せしめるようにした内燃機関において、流入排気ガスの空燃比がリーンのときにはNOxを吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収したNOxを放出するNOx吸収剤を機関排気通路内に配置し、リーン混合気を燃焼せしめた際に発生するNOxをNOx吸収剤により吸収し、NOx吸収剤のNOx吸収能力が飽和する前にNOx吸収剤への流入排気ガスの空燃比を一時的にリッチにしてNOx吸収剤からNOxを放出させると共に放出されたNOxを還元するようにした内燃機関が本出願人により既に提案されている(特願平3-284095号参照)。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】ところが燃料および機関の潤滑油内にはイオウが含まれているので排気ガス中にはイオウが含まれており、このイオウもNOxと共にNOx吸収剤に吸収される。しかしながらこのイオウはNOx吸収剤への流入排気ガスの空燃比をリッチにしてもNOx吸収剤から放出されず、従ってNOx吸収剤内のイオウの量は次第に増大することになる。ところがNOx吸収剤内のイオウの量が増大するとNOx吸収剤が吸収しうるNOxの量が次第に低下し、ついにはNOx吸収剤がNOxをほとんど吸収できなくなるという問題を生ずる。

[0004]

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために本発明によれば、リーン混合気を燃焼せしめるようにした内燃機関において、流入排気ガスの空燃比がリーンのときにはNOxを吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収したNOxを放出するNOx吸収剤を機関排気通路内に配置し、このNOx吸収剤上流の機関排気通路内にイオウ捕獲装置を設けている。

[0005]

【作用】機関から排出されたイオウはイオウ捕獲装置により捕獲され、従ってNOx吸収剤にはNOxのみが吸収される。

[0006]

【実施例】図1を参照すると、1は機関本体、2はピス

トン、3は燃焼室、4は点火栓、5は吸気弁、6は吸気ポート、7は排気弁、8は排気ポートを夫々示す。吸気ポート6は対応する枝管9を介してサージタンク(図示せず)に連結され、各枝管9には夫々吸気ポート6内に向けて燃料を噴射する燃料噴射弁10が取付けられる。一方、排気ポート8は排気マニホルド11および排気管12を介してイオウ捕獲装置13に連結され、このイオウ捕獲装置13は排気管14を介してNOx吸収剤15を内蔵したケーシング16に連結される。図1に示す内燃機関では燃焼室3内に供給される混合気の空燃比はリーンとされ、従って燃焼室3内ではリーン混合気が燃焼せしめられることになる。

【0007】図2は燃焼室3から排出される排気ガス中の代表的な成分の濃度を概略的に示している。図2からわかるように燃焼室3から排出される排気ガス中の未燃HC,COの量は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリッチになるほど増大し、燃焼室3から排出される排気ガス中の酸素 O_2 の量は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンになるほど増大する。

【0008】ケーシング16内に収容されているNOx 吸収剤15は例えばアルミナを担体とし、この担体上に 例えばカリウムK、ナトリウムNa、リチウムLi、セ シウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カル シウムCaのようなアルカリ土類、ランタンLa、イッ トリウムYのような希土類から選ばれた少くとも一つ と、白金Ptのような貴金属とが担持されている。機関 吸気通路およびNOx吸収剤15上流の排気通路内に供 給された空気および燃料の比をNOx吸収剤15への流 入排気ガスの空燃比と称するとこのNOx吸収剤15は 流入排気ガスの空燃比がリーンのときにはNOxを吸収 し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収したN Oxを放出するNOxの吸放出作用を行う。なお、NO x吸収剤15上流の排気通路内に燃料或いは空気が供給 されない場合には流入排気ガスの空燃比は燃焼室3内に 供給される混合気の空燃比に一致し、従ってこの場合に はNOx吸収剤15は燃焼室3内に供給される混合気の 空燃比がリーンのときにはNOxを吸収し、燃焼室3内 に供給される混合気中の酸素濃度が低下すると吸収した NOxを放出することになる。

【0009】上述のNOx吸収剤15を機関排気通路内に配置すればこのNOx吸収剤15は実際にNOxの吸放出作用を行うがこの吸放出作用の詳細なメカニズムについては明らかでない部分もある。しかしながらこの吸放出作用は図3に示すようなメカニズムで行われているものと考えられる。次にこのメカニズムについて担体上に白金PtおよびバリウムBaを担持させた場合を例にとって説明するが他の貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類、希土類を用いても同様なメカニズムとなる。

【0010】即ち、流入排気ガスがかなりリーンになると流入排気ガス中の酸素濃度が大巾に増大し、図3

(A) に示されるようにこれら酸素 O_2 が O_2 - の形で白金P t の表面に付着する。一方、流入排気ガス中のNOは白金P t の表面上で O_2 - と反応し、NO2 となる(2NO+ O_2 → 2NO2)。次いで生成されたNO2の一部は白金P t 上で更に酸化されつつ吸収剤内に吸収されて酸化バリウムB a Oと結合しながら、図3(A)に示されるように硝酸イオンNO3 - の形で吸収剤内に拡散する。このようにしてNOxがNOx吸収剤15内に吸収される。

【0011】流入排気ガス中の酸素濃度が高い限り白金 Pt の表面で NO_2 が生成され、吸収剤の NO_x 吸収剤能力が飽和しない限り NO_2 が吸収剤内に吸収されて硝酸イオン NO_3 が生成される。これに対して流入排気ガス中の酸素濃度が低下して NO_2 の生成量が低下すると反応が逆方向(NO_3 $\rightarrow NO_2$)に進み、斯くして吸収剤内の硝酸イオン NO_3 が NO_2 の形で吸収剤から放出される。即ち、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると NO_x 吸収剤15から NO_x が放出されることになる。図2に示されるように流入排気ガスのリーンの度合が低くなれば流入排気ガス中の酸素濃度が低下し、従って流入排気ガスのリーンの度合を低くすれば NO_x 吸収剤15から NO_x が放出されることになる。

【0012】一方、このとき流入排気ガス中の空燃比をリッチにすると図2に示されるように機関からは多量の未燃HC,COが排出され、これら未燃HC,COは白金Pt上の酸素 O_2 と反応して酸化せしめられる。また、流入排気ガスの空燃比をリッチにすると流入排気ガス中の酸素濃度が極度に低下するために吸収剤からNO $_2$ が放出され、このNO $_2$ は図3(B)に示されるように未燃HC,COと反応して還元せしめられる。このようにして白金Ptの表面上にNO $_2$ が存在しなくなると吸収剤から次から次へとNO $_2$ が放出される。従って流入排気ガスの空燃比をリッチにすると短時間のうちにNO $_2$ で吸収剤15からNO $_2$ が放出されることになる。

【0013】このように流入排気ガスの空燃比がリーンになるとNOxがNOx吸収剤15に吸収され、流入排気ガスの空燃比をリッチにするとNOxがNOx吸収剤15から短時間のうちに放出される。従って図1に示す内燃機関ではリーン混合気の燃焼期間が一定期間経過したときに機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比を一時的にリッチにしてNOx吸収剤15からNOxを放出させるようにしてNOx吸収剤15からNOxを放出させるようにしてNO。

【0014】ところが排気ガス中にはイオウが含まれており、NOx吸収剤15にはNOxばかりでなくイオウも吸収される。このNOx吸収剤15へのイオウの吸収メカニズムはNOxの吸収メカニズムと同じであると考えられる。即ち、NOxの吸収メカニズムを説明したときと同様に担体上に白金PtおよびバリウムBaを担持させた場合を例にとって説明すると、前述したように流入排気ガスの空燃比がリーンのときには酸素 O_2 が O_2

- の形で白金Ptの表面に付着しており、流入排気ガス中の SO_2 は白金Ptの表面で O_2 - と反応して SO_3 となる。次いで生成された SO_3 の一部は白金Pt上で更に酸化されつつ吸収剤内に吸収されて酸化バリウムBa Oと結合しながら、硫酸イオン SO_4 ²- の形で吸収剤内に拡散し、硫酸塩Ba SO_4 を生成する。

【0015】しかしながらこの硫酸塩 $BaSO_4$ は分解しずらく、流入排気ガスの空燃比をリッチにしても硫酸塩 $BaSO_4$ は分解されずにそのまま残る。従ってNOx吸収剤15内には時間が経過するにつれて硫酸塩 $BaSO_4$ が増大することになり、斯くして時間が経過するにつれてNOx吸収剤15が吸収しうるNOx量が低下することになる。

【0016】そこで本発明ではNOx吸収剤15にイオンが流入しないように図1に示す如くNOx吸収剤15上流の排気通路内にイオウ捕獲装置13を配置するようにしている。この場合、上述したようにNOx吸収剤15はイオウを吸収しかつ放出しないのでイオウ捕獲装置13としてはNOx吸収剤15と同様な吸収剤を用いることができる。図1に示す実施例ではイオウ捕獲装置13がイオウ吸収剤17を包囲するケーシング18とにより構成されており、このイオウ吸収剤17は例えばアルミナを担体とし、この担体上に例えばカリウムK、ナトリウムNa、リチウムLi、セシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カルシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カルシウムCaのようなアルカリ土類、ランタンLa、イットリウムYのような希土類から選ばれた少くとも一つと、白金Ptのような貴金属とが担持されている。

【0017】なお、このイオウ吸収剤17は良好なNOxの吸放出作用について考慮する必要がなく、良好なイオウの捕獲だけについて考慮すればよいのでイオウ吸収剤17に含まれる上述のアルカリ金属、アルカリ土類、希土類の量はNOxの吸収剤15よりも多くすることが好ましく、またイオウ吸着剤17にはセリウムCeを追加することもできる。

【0018】図1に示すようにNOx吸収剤15上流の排気通路内にイオウ吸収剤17を配置すると機関から排出される全てのイオウはイオウ吸収剤17内に吸収され、このイオウは燃焼室3内に供給される混合気がリッチにされてもイオウ吸収剤17から放出されることはない。従ってNOx吸収剤15にはNOxのみが吸収されることになり、斯くしてNOx吸収剤15のNOx吸収能力が低下するのを阻止することができることになる。

[0019]

【発明の効果】NOx吸収剤を長時間使用してもNOx吸収剤の高いNOx吸収能力を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】内燃機関の全体図である。

【図2】機関から排出される排気ガス中の未燃HC, C Oおよび酸素の濃度を概略的に示す線図である。

【図3】NOxの吸放出作用を説明するための図である。

【符号の説明】

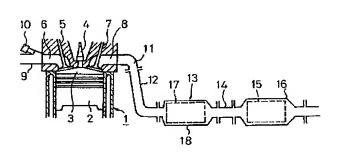
11…排気マニホルド

13…イオウ捕獲装置

15…NOx吸収剤

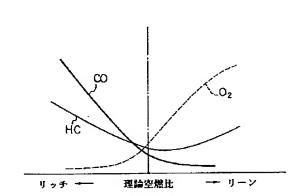
17…イオウ吸収剤

【図1】



11…排気マニホルド 13…イオ**ゥ浦**獲装置 15…NO_{*}吸収剤 17…イオウ吸収剤

【図3】



【図2】

(A) (B) O_2^{-} O_2^{-}

フロントページの続き

(72)発明者 木原 哲郎

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動 車株式会社内